

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2003-531220
(P2003-531220A)

(43)公表日 平成15年10月21日(2003.10.21)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 L 101/00
B 2 9 C 67/00
C 0 8 K 3/00
5/101
5/5425

識別記号

F I
C 0 8 L 101/00
B 2 9 C 67/00
C 0 8 K 3/00
5/101
5/5425

テマコード(参考)
4 F 2 1 3
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-576254(P2001-576254)
(86) (22)出願日 平成13年4月13日(2001.4.13)
(85)翻訳文提出日 平成14年10月9日(2002.10.9)
(86)国際出願番号 PCT/US01/12220
(87)国際公開番号 WO01/078969
(87)国際公開日 平成13年10月25日(2001.10.25)
(31)優先権主張番号 60/197,118
(32)優先日 平成12年4月14日(2000.4.14)
(33)優先権主張国 米国(US)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CA, JP, KR

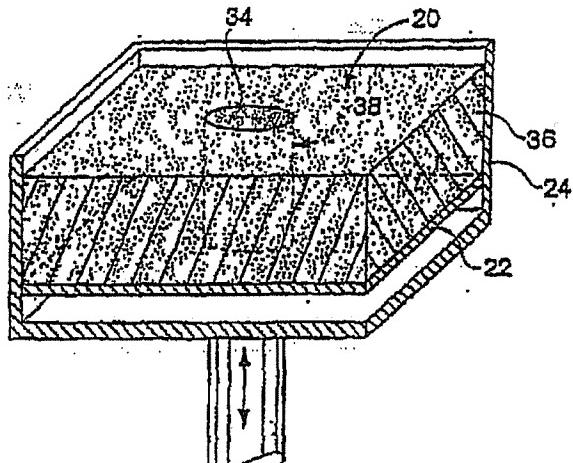
(71)出願人 ゼット コーポレーション
Z CORPORATION
アメリカ合衆国, マサチューセッツ州
01803, パーリントン, ノース アヴェニ
ュー 20
(72)発明者 ブレト・ジェームス・エフ
アメリカ合衆国, マサチューセッツ州
02172, ウォータータウン, テンプルトン
パークウェイ 73
(74)代理人 弁理士 杉本 修司 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固形物体を三次元印刷するための組成物

(57)【要約】

三次元印刷材料システムおよび方法は、オフィス環境において、外観模型および少數の機能部品の両方を製作できる。本方法は、三次元物品の断面各部を作成し、個々の断面領域を層方式で組合せて、最終物品を形成することを含む。個々の断面領域は、インクジェットプリントヘッドを用いて水性溶媒またはバインダー(binder)を接着剤粒子混合物に噴射し、混合物の粒子を互いにおよび以前に形成した断面領域に結合させることにより作成できる。バインダーは、非水性有機モノマー化合物、アニオン的にイオン化可能なポリマー、カチオン性ポリマー、ポリマー、水系コロイドまたは無機溶質の少なくとも1つを含むことができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 三次元プリンターで、粒子材料を選択的に接着して固体物体を形成するための化学組成物であって、前記組成物が非水性有機モノマー化合物を含む、組成物。

【請求項 2】 請求項 1において、前記化合物がアルコール、エステル、エーテル、シラン、ビニルモノマー、アクリルモノマーまたはメタクリレートモノマーの内の少なくとも 1 つを含む、組成物。

【請求項 3】 請求項 1において、溶媒と溶質とを含み、かつ前記化合物が前記溶媒である、組成物。

【請求項 4】 請求項 3において、前記溶媒がアルコールを含む、組成物。

【請求項 5】 請求項 4において、前記アルコールがメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノールまたは t-ブタノールである、組成物。

【請求項 6】 請求項 3において、前記溶媒がエステルを含む、組成物。

【請求項 7】 請求項 6において、前記エステルが酢酸エチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、アジピン酸ジメチルまたはエチレングリコールジアセテートの少なくとも 1 つを含む、組成物。

【請求項 8】 請求項 2において、前記化合物が混合ビニルシランモノマーを含む、組成物。

【請求項 9】 請求項 8において、前記混合モノマーがビニルトリイソプロポキシシランを含む、組成物。

【請求項 10】 請求項 2において、前記アクリルモノマーが、トリ(プロピレングリコール)ジアクリレート、エチレングリコールフェニルエーテルアクリレートまたは 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレートの少なくとも 1 つを含む、組成物。

【請求項 11】 請求項 2において、前記メタクリルモノマーが、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ブチルメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレートまたはジ(プロピレングリコール)アリルエーテルメタクリレートの少なくとも 1 つを含む、組成物。

【請求項12】 請求項1において、前記化合物が、約320～500nmの波長および約1ジュール/cm²のエネルギー密度を有する紫外線の照射によって、光開始剤との組み合わせにより硬化して固形物を形成できる、組成物。

【請求項13】 請求項1において、前記化合物が、前記粒子材料中の樹脂の溶媒である、組成物。

【請求項14】 請求項13において、前記樹脂が、シェラック、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ステレンーブタジエンコポリマーまたはアクリロニトリルーブタジエンースチレンコポリマーの少なくとも1つを含む、組成物。

【請求項15】 請求項1において、前記粒子材料が無機化合物を含むフィラーを含む、組成物。

【請求項16】 請求項15において、前記フィラーが、クレイ、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、ケイ酸アルミニウム、カリウムケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、水酸化カルシウム、アルミニン酸カルシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸ナトリウム、酸化亜鉛、二酸化チタンまたは磁鐵鉱の内の少なくとも1つを含む、組成物。

【請求項17】 請求項15において、さらに、前記フィラーの全体にわたって分散した印刷助剤を含む、組成物。

【請求項18】 請求項17において、前記印刷助剤が、ソルビantantriオレート、ソルビantanmonoオレエート、ソルビantanmonoラウレート、ポリオキシエチレンソルビantanmonoオレエート、ポリエチレングリコール、大豆油、鉱油、プロピレングリコール、フルオロアルキル(fluoroklyl)ポリオキシエチレンポリマー、グリセロールトリアセテート、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールオクタノエート、エチレングリコールデカノエート、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールのエトキシリ化誘導体、オレイルアルコールまたはオレイン酸の内の少なくとも1つを含む、組成物。

【請求項19】 三次元プリンターで、粒子材料を選択的に接着して固形物体を形成するためのバインダー組成物であって、前記バインダー組成物が液体と

組み合わせた接着剤を含み、前記接着剤が非水性有機モノマー化合物を含む、組成物。

【請求項20】 三次元プリンターで、粒子材料を選択的に接着して固体物体を形成するための化学組成物であって、前記組成物がポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ナトリウム塩およびポリスチレンスルホン酸ナトリウムを含むグループから選択される化合物からなるアニオン的にイオン化可能なポリマーを含む、組成物。

【請求項21】 三次元プリンターで、粒子材料を選択的に接着して固体物体を形成するための化学組成物であって、前記組成物が液体と組み合わせた接着剤を含み、前記接着剤が、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ナトリウム塩およびポリスチレンスルホン酸ナトリウムを含むグループから選択される化合物からなるアニオン的にイオン化可能なポリマーを含む、組成物。

【請求項22】 三次元プリンターで、粒子材料を選択的に接着して固体物体を形成するための化学組成物であって、前記組成物がカチオン性ポリマーを含む、組成物。

【請求項23】 請求項22において、前記ポリマーがポリエチレンイミンおよびポリジアリルジメチルアンモニウムクロリドを含む、組成物。

【請求項24】 三次元プリンターで、粒子材料を選択的に接着して固体物体を形成するためのバインダー組成物であって、前記バインダー組成物が液体と組み合わせた接着剤を含み、前記接着剤がカチオン性ポリマーを含む、組成物。

【請求項25】 三次元プリンターで、粒子材料を選択的に接着して固体物体を形成するための化学組成物であって、前記組成物が非イオン性ポリマーを含む、組成物。

【請求項26】 請求項25において、前記ポリマーが、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンのポリ酢酸ビニルとのコポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリルアミドまたはポリ-2-エチル-2-オキサゾリンの内の少なくとも1つを含む、組成物。

【請求項27】 三次元プリンターで、粒子材料を選択的に接着して固体物体を形成するためのバインダー組成物であって、前記バインダーが液体と組み合

わせた接着剤を含み、前記接着剤が非イオン性ポリマーを含む、組成物。

【請求項 28】 三次元プリンターで、粒子材料を選択的に接着して固体物体を形成するための化学組成物であって、前記接着剤が、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムおよびポリエチレンイミンからなるグループから選択されるポリマーを含む、組成物。

【請求項 29】 三次元プリンターで、粒子材料を選択的に接着して固体物体を形成するためのバインダー組成物であって、前記バインダーが液体と組み合わせた接着剤を含み、前記接着剤がポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムおよびポリエチレンイミンからなるグループから選択されるポリマーを含む、組成物。

【請求項 30】 三次元プリンターで、粒子材料を選択的に接着して固体物体を形成するための化学組成物であって、前記接着剤がポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、天然ゴム、ポリウレタン、ポリ酢酸ビニルおよびアルキド樹脂からなるグループから選択される水系コロイドを含む、組成物。

【請求項 31】 三次元プリンターで、粒子材料を選択的に接着して固体物体を形成するためのバインダー組成物であって、前記バインダーが液体と組み合わせた接着剤を含み、前記接着剤がポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、天然ゴム、ポリウレタン、ポリ酢酸ビニルおよびアルキド樹脂からなるグループから選択されるポリマーを含む、組成物。

【請求項 32】 三次元プリンターで、粒子材料を選択的に接着して固体物体を形成するための化学組成物であって、前記接着剤が、ポリリン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、ピロリン酸水素ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、リン酸水素アンモニウム、塩化ナトリウム、硝酸アンモニウム、硫酸カリウム、塩化アンモニウムおよびギ酸カルシウムからなるグループから選択される無機溶質を含む、組成物。

【請求項 33】 三次元プリンターで、粒子材料を選択的に接着して固体物体を形成するためのバインダー組成物であって、前記バインダーが液体と組み合わせた接着剤を含み、前記接着剤がポリリン酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸アンモニウム、硫酸カリウム、塩化アンモニウムおよび

ギ酸カルシウムからなるグループから選択される無機溶質を含む、組成物。

【請求項34】 三次元物体を形成する方法であって、
粒子材料を含むフィラー層を形成するステップと、
化学組成物を前記フィラー層の特定の位置に塗布して、そのフィラーを特定の位
置で結合させるステップとを包み、
前記化学組成物が非水性有機モノマー化合物を含む、方法。

【請求項35】 三次元物体を形成する方法であって、
粒子材料を含むフィラー層を形成するステップと、
化学組成物を前記フィラー層の特定の位置に塗布して、フィラーを特定の位置で
結合させるステップとを包み、
前記化学組成物が、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ナトリウム塩およびポ
リスチレンスルホン酸ナトリウムを含むグループから選択される化合物からなる
アニオン的にイオン化可能なポリマーを含む、方法。

【請求項36】 三次元物体を形成する方法であって、
粒子材料を含むフィラー層を形成するステップと、
化学組成物を前記フィラー層の特定の位置に塗布して、フィラーを特定の位置で
結合させるステップとを包み、
前記化学組成物がカチオン性ポリマーを含む、方法。

【請求項37】 三次元物体を形成する方法であって、
粒子材料を含むフィラー層を形成するステップと、
化学組成物を前記フィラー層の特定の位置に塗布して、フィラーを特定の位置で
結合させるステップとを包み、
前記化学組成物が非イオン性ポリマーを含む、方法。

【請求項38】 三次元物体を形成する方法であって、
粒子材料を含むフィラー層を形成するステップと、
化学組成物を前記フィラー層の特定の位置に塗布して、フィラーを特定の位置で
結合させるステップとを包み、
前記化学組成物が、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリス
チレンスルホン酸ナトリウムおよびポリエチレンイミンからなるグループから選

択されるポリマーを含む、方法。

【請求項 39】 三次元物体を形成する方法であって、
粒子材料を含むフィラー層を形成するステップと、
化学組成物を前記フィラー層の特定の位置に塗布して、フィラーを特定の位置で
結合させるステップとを包み、
前記化学組成物が、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、天然ゴム、ポリ
ウレタン、ポリ酢酸ビニルおよびアルキド樹脂からなるグループから選択される
水系コロイドを含む、方法。

【請求項 40】 三次元物体を形成する方法であって、
粒子材料を含むフィラー層を形成するステップと、
化学組成物を前記フィラー層の特定の位置に塗布して、フィラーを特定の位置で
結合させるステップとを包含し、
前記化学組成物が、ポリリン酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、塩化ナトリウ
ム、硝酸アンモニウム、硫酸カリウム、塩化アンモニウムおよび硝酸カルシウム
からなるグループから選択される無機溶質を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】

高速模型（RP）の作成には、コンピュータで作成したデザインデータから直接、模型品および少數の機能部品ならびに金属鋳造用の構造セラミックおよびセラミックシェルモールドを製造することを含む。三次元物品の作成方法は種々存在し、その方法には、本明細書に引用している米国特許第4, 863, 568号に記載された選択的レーザー焼結法も含まれる。

【0002】

三次元印刷は、1980年代初期に、マサチューセッツ工科大学のザックス（Sachs）らによって発明された方法である。この方法によれば、インクジェットプリントヘッドを用いて、液状インクまたはバインダー（binder, 結合剤）を、粉末受容媒体で構成された印刷面上に堆積させる。この液体バインダーと固体粉末との組み合わせは、固化して三次元の最終物品を形成する。

【0003】

本明細書に引用する米国特許第5, 204, 055号は、初期の三次元印刷方法を記載しており、この方法は、インクジェット印刷ヘッドを使用して液状またはコロイド状のバインダー材料を粉末材料の層に噴射することを含む。三次元インクジェット印刷方法（以下、「液体バインダー法」という）は、カウンターローラーを用いて粉末材料の層を表面に塗布することを含む。粉末材料を表面に塗布した後、インクジェット印刷ヘッドは、液体バインダーを粉末層に噴射する。バインダーは粉末材料中の空隙に浸透し、硬化して粉末材料を接着し、固化層を形成する。硬化したバインダーはまた、各層を以前の層に結合する。第1の断面部が形成された後、前のステップを繰り返し、最終物品が形成されるまで連続的な断面部を作成する。バインダーを蒸発するキャリア中にオプションとして懸濁して、硬化したバインダーを後に残すこともできる。粉末材料はセラミック、金属、プラスチックまたは複合材料であってもよく、また、繊維を含んでいてもよい。液体バインダー材料は有機物であっても無機物であってもよい。使用される代表的な有機バインダー材料は、ポリマー樹脂またはポリカルボシラザンのよう

なセラミック前駆体である。無機バインダーは、バインダーが最終物品に配合される場合に使用され、このような用途には、一般にシリカが用いられる。

【0004】

インクジェット印刷の技術においては、インクを印刷面に噴射するメカニズムによって区別される、多くの異なるタイプのプリントヘッドが存在する。プリントヘッドの2つの最も広い分類は「コンティニュアス型」および「ドロップオンデマンド型」と呼ばれる。コンティニュアス型プリントヘッドにおいては、液状インクまたはバインダーはノズルを通って連続的に噴出する。区切られた線を印刷するために、ジェットは交互に印刷面上を偏向するか、あるいは印刷面を覆っているコレクターに偏向する。ドロップオンデマンド型のプリントヘッドでは、インパルス（最も一般的には、電気的インパルス）を送ることにより、プリントヘッドのアクチュエータがインクまたはバインダーの液滴を印刷面に噴射可能にし、それにより、インクまたはバインダーが必要なときに噴射する。

【0005】

【発明の概要】

サーマル（バブル）プリントヘッドを用いる液体バインダー印刷技術の利用では、スプレーノズルに関連する信頼性の問題、すなわちバインダー材料が目詰まりする問題を生じることがある。目詰まりは、固体を多量に含むバインダーを用いたときに起こり得る。目詰まりの問題により、しばしば製作を中断してスプレーノズルを掃除する必要がある。この問題はまた、部品の製作および装置の維持に要する時間と労力を増大させる。したがって、液体バインダー印刷技術は、選択的レーザー焼結法に比べ速度およびコストに優れているが、信頼性の問題により、製作速度が低下し、労力および装置の維持コストが増大するという欠点を持つ。この問題により、複数のスプレーノズルによって得られる印刷能力向上の可能な速度上の利点が損なわれる。

【0006】

三次元物体を製作するための材料は、オフィス環境において外観モデルおよび少数の機能部品の両方を製作する材料システムおよび方法をもたらす。材料システムは、少なくとも1つの固体フィラー（filler, 充填剤）と液体バインダー組

成物を含む。特定のバインダー組成物を、適切な部品を有する電気機械式プリントヘッドを用いて効率的に堆積させることができる。この製作方法は、迅速・高信頼性・安全であり、かつ安価である。

【0007】

物品は、接着剤と少なくとも1つのフィラーとを含む粒子の混合から製作できる。接着剤は、溶媒を含む液体によって活性化してもよい。バインダーはまた、オプションとして液体および接着剤の作用特性を変更するかもしくは最終物品の機械的特性を強化する、種々の処理助剤または添加剤を含んでいてもよい。粒子の混合物はまた、オプションとして纖維および種々の処理助剤の粒子を含んでいてもよい。活性化された接着剤は、フィラー粒子を互いに接着させ、またフィラーを以前に形成された隣接層に接着させる。接着剤を物品に塗布するには、纖維および／またはフィラーを接着剤で覆い、液体を噴射する前に接着剤を纖維およびフィラーと直接混合することによって、および／または液体を粒子混合物に噴射する前に接着剤を液中に溶解または混合することによってなされる。

【0008】

このような物品を製作する特定の方法には、前述の混合物の層を、下向きに位置合わせが可能な平面上に塗布することを含むことができる。物品の各断面部は、活性化液および接着剤を所定の二次元パターン中の粒子混合物の層に噴射することによって範囲を定められる。液は接着剤を活性化し、この活性化された接着剤は、粒子を互いに接着させて実質的に固体の層を形成する。物品の第1の断面部が形成された後、移動可能な表面を、所望の層厚みに相当する分だけ下方に移動して位置合わせできる。粒子混合物の連続層は、同様の方法で以前形成した層に塗布される。電気機械式インクジェットプリントヘッドを使用して液を塗布した後に、粒子材料混合物の各連続層が塗布される。

【0009】

粒子材料混合物の層の堆積およびその層への液体の噴射は、必要数の断面部が製作され、物品の形成が完成するまで繰り返すことができる。物品の形成が完了した後、その物品は一般に、未結合の粒子材料のベッドに埋もれたままであるが、物品が完全に乾燥するまでその状態を維持しもよい。乾燥の間、物品の精密な

外観は、未結合の粒子材料により維持される。その後、最終物品を未結合の粒子材料のベッドから取り出すことができ、最終物品に付着した余分の未結合の粒子材料は、適切なクリーニング処理によって除くことができる。例えば余分な粉末を除去するには、物品から真空引きにより吸い取ることによって、物品に風を吹き付けることによって、およびブラッシングにより隙間に残存する粉末を除くことによって除去できる。さらに、より迅速に乾燥させるために、最終物品をオーブン内に置いてもよい。

【0010】

クリーニング後のオプションの後処理作業には、熱処理、樹脂またはワックスの含浸、塗装およびサンドペーパー仕上げを含むことができる。熱処理および含浸により、最終物品の強度および耐久性を増大させることができる。含浸により物品の孔を減少させて、耐水性を付与すると共にサンドペーパー仕上げを容易にすることができる。物品の塗装は、美的好感を持たれる外観を提供し、最終物品の強度および耐水性にも寄与することができる。サンドペーパー仕上げにより表面平滑性が改善され、例えば表面を貫通する繊維により生じた表面の凹凸を低減することができる。部品は、接着剤で接合または固定でき、また、後続の成形作業の鋳型としても使用できる。

【0011】

種々の材料システムおよび方法により、比較的複雑な形状を、選択レーザー焼結法および液体バインダー法に比べて確実に、迅速に、安全にかつ安価に製作できるという利点を提供することができる。本システムに用いられる種々の材料は、目詰まりの問題がほとんどないかまたは全くないので、従来技術の方法、特に多量の懸濁固体がバインダー中に含まれる従来技術の方法と比べて、高い信頼性を提供できる。この高信頼性の結果、従来技術の方法に比べて製作時間が短縮される。さらに、各実施形態は、安価な装置および材料を用いることができるので、従来技術の方法よりも経済的に製作および実現をすることができ、かつ、材料および方法の高信頼性によってさらにコストが低減される。加えて、非毒性材料を用いることができるので、これらの方法は一般的なオフィス環境において安全に実行できる。

【0012】

さらに、電気機械式インクジェットプリントヘッドが一般的に室温で作動するという事実により、電気機械式インクジェットプリントヘッドによる液体組成物の噴射は、感熱性接着剤を液体中に配合することを可能にする。さらに、温度の変動による劣化する多量の溶解または懸濁した固体物質を含む液体は、サーマルプリントヘッドに比べて電気機械式プリントヘッドにより良好に適合することができる。電気機械式プリントヘッドを用いて多量の固体物質を含む液体を使用することにより、希釈されたバインダーを用いて形成した材料に比べて収縮が少なく（組成物の流出が少ないことに起因する）、大きい強度を有し、かつ寸法安定性の高い材料の形成がさらに可能になる。さらに、接着剤を活性化液体に配合し、その液体を粒子のベッドに噴射することにより、多量の接着剤を最終部品に配合することが可能になる。

【0013】

組成物は、三次元プリンターで、粒子材料を選択的に接着して固形物体を形成する。1つの実施形態では、この組成物は非水性有機モノマー化合物を含む。それの化合物は、アルコール、エステル、エーテル、シラン、ビニルモノマー、アクリルモノマーまたはメタクリレートモノマーの少なくとも1つを含む。

【0014】

組成物は、溶媒および溶質を含むことができ、1つの実施形態では、その化合物が溶媒である。前記溶媒には、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノールまたはt-ブタノールのようなアルコールを挙げることができる。別の実施形態では、前記溶媒には、酢酸エチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、アジピン酸ジメチルまたはエチレングリコールジアセテートの少なくとも1つを含むエステルが挙げられる。

【0015】

別の実施形態では、前記化合物は粒子材料中の樹脂の溶媒である。前記樹脂には、シェラック、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、スチレン-ブタジエンコポリマーまたはアクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマーの少なくとも1つを含むことができる。

【0016】

さらに、有機酸、ならびにショ糖、ブドウ糖、リンゴ酸およびクエン酸ナトリウムのような糖、ならびに尿素および加水分解アミノ酸のような他の化合物も水溶液の溶質として用いることができる。これらの化合物は、粉末中で乾燥させることによって粒子材料を互いに接着するが、それら自身は、明らかな溶媒特性を有しない。

【0017】

モノマー化合物には、混合モノマービニルシランおよびビニルトリイソプロポキシシランを挙げることができる。

【0018】

アクリルモノマーには、トリ（プロピレングリコール）ジアクリレート、エチレングリコールフェニルエーテルアクリレートまたは1, 6-ヘキサンジオールジアクリレートの少なくとも1つを含むことができる。メタクリルモノマーは、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオベンチルグリコールジメタクリレート、ブチルメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレートまたはジ（プロピレングリコール）アリルエーテルメタクリレートの少なくとも1つを含むことができる。

【0019】

化合物は、約320～500nmの波長および約1ジュール/cm²のエネルギー密度を有する紫外線の照射によって、光開始剤と組み合わさせて固形物に硬化できる。

【0020】

粒子材料は、無機化合物を含むフィラーを含んでいてもよい。1つの実施形態では、フィラーは、クレイ、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、ケイ酸アルミニウム、カリウムケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、水酸化カルシウム、アルミニ酸カルシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸ナトリウム、酸化亜鉛、二酸化チタンまたは磁鉄鉱の少なくとも1つを含む。印刷助剤は、フィラー全体に分散していてもよい。印刷助剤は、ソルビタントリオレエート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエー

ト、ポリエチレングリコール、大豆油、鉱油、プロピレングリコール、フルオロアルキル(fluoroalkyl)ポリオキシエチレンポリマー、グリセロールトリアセテート、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールオクタノエート、エチレングリコールデカノエート、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシニ-4, 7-ジオールのエトキシリ化誘導体、オレイルアルコールまたはオレイン酸の少なくとも1つを含むことができる。

【0021】

三次元プリンターで、粒子材料を選択的に接着して固体物体を形成するために
、接着剤を液体と組み合わせて含むことができるバインダー組成物が提供される
。1つの実施形態では、接着剤は非水性有機モノマー化合物を含むことができる
。

【0022】

別の実施形態では、三次元プリンターで、粒子材料を選択的に接着して固体物体を形成するための接着剤は、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ナトリウム塩およびポリスチレンスルホン酸ナトリウムを含むグループから選択される化合物からなるアニオン的にイオン化可能なポリマーを含む。

【0023】

別の実施形態では、接着剤は、ポリエチレンイミンおよびポリジアリルジメチルアンモニウムクロリドのようなカチオン系ポリマーを含む。別の実施形態では
、接着剤は非イオン性ポリマーを含む。このポリマーは、ポリビニルピロリドン
、ポリビニルピロリドンのポリ酢酸ビニルとのコポリマー、ポリビニルアルコール、
ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリルアミドまたはポリー-2-エチル-
2-オキサゾリンの少なくとも1つを含む。さらに別の実施形態では、接着剤は
、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリスチレンスルホン酸
ナトリウムおよびポリエチレンイミンからなるグループから選択されるポリマー
を含む。

【0024】

さらに別の実施形態では、接着剤は、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、天然ゴム、ポリウレタン、ポリ酢酸ビニルおよびアルキド樹脂のような水系

コロイドを含む。さらに別の実施形態では、接着剤は、ポリリン酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸アンモニウム、硫酸カリウム、塩化アンモニウムおよびギ酸カルシウムからなるグループから選択される無機溶質を含む。

【0025】

前述および他の目的、特徴および利点は、添付図面に示すような、以下の詳細な実施形態の説明から明らかになるであろう。図面に示す同一の参照符号は、異なる図中においても同一部品を示す。これらの図面は必ずしも縮尺通りでなく、本発明の原理を説明するのに重点を置いている。

【0026】

【好ましい実施形態の詳細な説明】

三次元印刷用の材料システムは、フィラーおよび可能な限り接着剤を含む粒子混合物を含む。材料システムはまた、繊維質成分、接着剤の不均一な硬化およびその結果の三次元印刷された部分に生じた歪みに起因する縁部の曲がりを低減するための印刷助剤、ならびに接着剤を活性化する追加の接着剤および溶媒を含む活性化液体を含んでいてもよい。活性化液体はまた、潤滑剤、流動性増強剤および染料のような処理助剤を含んでいてもよい。活性化液体は、粒子混合物中で接着剤を活性化し、材料をより強く接着結合させて実質的に固体物品を形成する。

【0027】

図1は、液体が噴射される前の、下向きに移動可能な表面（この面上に物品が形成される）上に堆積された粒子材料混合物の第1の層を示す。この方法によれば、粒子材料の層またはフィルム20は、容器24の下向きに移動可能な表面22上に塗布される。この粒子材料の層またはフィルムは、任意の方法で形成されてもよく、1つの実施形態では、粒子材料は、カウンター・ローラーにより塗布される。表面に塗布された粒子材料は、フィラーおよび可能な限り接着剤を含む。

【0028】

本明細書中で用いられる「接着剤」の意味は、活性化液体の噴射の前には分離していた混合物の各部分の間にある材料混合物中で、主に接着による結合を形成

する組成物と定義される。接着剤は、粒子混合物と活性化液体の両方に含まれていてもよい。本明細書中で用いられる「フィラー」の意味は、活性化液体を塗布する前には固体であり、液体中で実質的に接着剤よりも溶解しにくく、かつ最終物品の構造を形成する組成物と定義される。

【0029】

特定の実施形態によれば、粒子混合物は、最終物品の構造を強化するために加えられる強化繊維または強化繊維質成分を含む。粒子材料は、平均直径約10～300ミクロンの複数の粒子を含んでいてもよい。本明細書中で用いられる「繊維」または「繊維質成分」の意味は、活性化液体を塗布する前には固体であって、液体に不溶性（必ずしも不溶性でなくともよい）であり、また最終物品の強度を増大させるために加える成分であると定義される。強化繊維の長さは、粒子混合物層の厚みにほぼ等しい長さに制限される。強化繊維は、一般的には長さ約60～約200ミクロンであり、かつ混合物全体重量の20パーセント以下の量で配合される。

【0030】

さらに、安定化繊維をフィラーに加えることにより、最終物品に寸法安定性を与える、かつ物品強度をわずかに増大させることができる。混合物中の過剰な安定化繊維により発生する摩擦が増大するにつれ、カウンターローラーでの粒子混合物の塗布は次第に難しくなり、密集密度が低下する。安定化繊維の量および長さの両方を制限することにより、混合物の密集密度が増加し、その結果、強度がより大きい最終部品が得られる。安定化繊維の長さは強化繊維の長さの半分より短く、かつ、その量は混合物全体重量の30パーセント以下に制限するのがよい。最適値は、例えばカウンターローラーを用いる通常実験により決定することができる。

【0031】

別の特定の実施形態によれば、ソルビタントリオレエート〔米国ミズーリ州セントルイスにあるシグマケミカル社（Sigma Chemical Co., St. Louis, Missouri, USA）からSPAN85として市販されている〕のような乳化剤形態の印刷助剤を粒子混合物に添加して印刷の

歪みを防止することもできる。印刷助剤は、液体がプリントヘッドから吐出される間に、混合物の微粒子が浮遊物となって印刷物品に歪みを生じるのを防ぐ。また印刷助剤として作用するレシチンも同様に用いることができる。

【0032】

接着剤としてポリマー溶液を用いる特定の実施形態の粒子混合物および液体（バインダー）の組成を、以下の表1に示す。接着剤としてコロイド懸濁物を用いる特定の実施形態の粒子混合物および液体（バインダー）の組成を、以下の表2に示す。

【0033】

【表1】

成分	粒子化合物	実施例の組成範囲 (W/W)	実施例の組成 (W/W)	粒径の範囲 (μm)
粒子混合物				
接着剤	ショ糖	10~50%	30%	10
強化纖維	セルロース	0~20%	10%	100
フィラー	麦芽糖（ブドウ糖等量=5）	0~80%	50%	<300
安定化纖維	セルロース	0~30%	10%	60
印刷助剤	レシチンソルビタン トリオレエート	0~3% 0~3%	0.27% 0.03%	N/A N/A
液体				
溶媒	水	20~88%	68%	N/A
溶媒	イソプロピルアルコール	0~5%	1%	N/A
水溶性接着剤	スルホン化ポリスチレン	10~50%	25%	N/A
潤滑剤	グリセロール	0~15%	5%	N/A
流動性増強剤	ジエチレングリコール モノブチルエーテル	0~10%	1%	N/A
染料	ナフトールブルー ブラック	0~0.1%	0.1%	N/A

注：上表のN/Aは該当しないことを示す。

【0034】

【表2】

成分	粒子化合物	実施例の組成範囲 (W/W)	実施例の組成 (W/W)	粒径の範囲 (μm)
粒子混合物				
接着剤	ショ糖	10~50%	30%	10
強化繊維	セルロース	0~20%	10%	100
フィラー	麦芽糖 (ブドウ糖等量 = 5)	0~80%	50%	<300
安定化繊維	セルロース	0~30%	10%	60
印刷助剤	レシチンソルビタン トリオレエート	0~3%	0.27% 0.03%	N/A N/A
液体				
懸濁液	水	20~88%	72%	N/A
溶媒	イソプロピルアルコール	0~5%	1%	N/A
コロイド接着剤	ポリ酢酸ビニル	10~50%	20%	50~500 nm
無機緩衝剤	酢酸	0~2%	1%	N/A
潤滑剤	グリセロール	0~15%	5%	N/A
流動性増強剤	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	0~10%	1%	N/A
染料	ナフトニルブルニーブラック	0~0.1%	0.1%	N/A

【0035】

図2は、図1の粒子材料層の一部に活性化液体を所定のパターンで噴射する電気機械式インクジェットノズルを示す。液体26は、任意の所定の二次元パターン（図中では円形であるが、これは例示の目的だけである）で、ドロップオンデマンド（以後は、「DOD」と称する）型の電気機械式プリントヘッドのような任意の簡便なメカニズムを用いて、粒子材料の層またはフィルムに分配される。前記プリントヘッドは、コンピュータ援用設計（以後は、「CAD」と称する）システム（本明細書中でその全体を引用する米国特許出願第09/416,707号により詳細に記載されている）からのデータを受け取るカスタマイズされたソフトウェアにより駆動される。適切な圧電プリントヘッドの例には、米国コネチカット州スタンフォードにあるゼロックス社（Xerox (Stanford, Connecticut, USA)）のTektronix PHASOR 340プリントヘッド、米国オレゴン州ヒルズボローにあるピコジェット社（Picohjet, Inc. (Hillsboro, Oregon, USA)

) のPJN 320 プリントヘッドおよび米国オレゴン州ポートランドにあるエプソン・アメリカ社 (Epson America, Inc. (Portland, Oregon, USA)) のEPSON 900 プリントヘッドが挙げられる。適切なソレノイドバルブプリントヘッドは、米国コネチカット州ウェストブルックにあるリー社 (The Lee Co. (Westbrook, Connecticut, USA)) の1200 Hz INKAプリントヘッドである。

【0036】

1つの実施形態では、接着剤が他の粒子と混合され、粒子混合物の第1の部分30が液体により活性化され、活性化された接着剤を粒子と共に接着して、最終物品の断面部となる実質的に固体の円形層を形成する。本明細書中で用いられる「活性化する」に意味は、実質的に不活性な状態から接着性のある状態への状態変化と定義される。最初に液体が粒子混合物と接触すると、液体は毛細管現象によってその接触点から速やかに外側方向に流れ（微視的規模で）、最初の数秒以内に接着剤を粒子混合物中に溶解させる。活性化液体の典型的な液滴は、約50pLの容積を有するが、粒子混合物と接触すると約100ミクロンまで広がる。溶媒が接着剤を溶解させるにつれて、液体の粘度は急激に増加して、液体が最初の接触点からさらに移動するのを阻止する。

【0037】

接着剤は、粉体混合物中に存在する他、噴射の前に活性化液体中に溶解・懸濁または含有されていてもよい。粉体混合物と予め混合された接着剤は、粉体混合物に分配されるときには既に活性化されており、フィラーと他の粒子とを接着して、前述のような固体の凝集構造を形成する。

【0038】

活性化液体が粒子混合物に噴射された後、数秒以内に、その液体（液体に溶解または懸濁した接着剤を含む）は、溶解性が低くかつわずかに孔を有する粒子に浸透して、フィラーと繊維との間に接着剤による結合を形成する。活性化液体は、粒子混合物を結合して、液体の液滴塊の数倍の大きさを有する凝集塊にすることができる。液体の揮発成分が蒸発するにつれて、接着剤は硬化してフィラーお

およびオプションとして繊維粒子を結合して堅い構造とし、これが最終物品の断面部となる。

【0039】

液体に曝されていない粒子混合物の部分32は結合しないままであり、移動可能な表面上を自由に流動できる。結合していない粒子混合物は、最終物品の形成が完了するまでその場所に放置してもよい。未結合の結合していない粒子混合物をその場に残すことにより、処理の間における物品の支持が確実になり、支持構造物を用いることなく突出、下部の切り落としおよび空洞のような形状（図示していないが、通常の形状である）を形成することが可能になる。最終物品の第1の断面部を形成した後、移動可能な表面を下方向に位置合わせする。

【0040】

次に、例えばカウンターローリング機構を用いて、前記第1層の上に粒子混合物の第2のフィルムまたは層を塗布し、堅い第1の断面部とそれを取り囲む未結合の粒子混合物との両方を覆う。液体の2回目の塗布は前述の方式に従って実行し、以前に形成した断面部の一部、フィラー、およびオプションとして第2の層の繊維の間に接着剤の結合を形成して硬化させ、最終物品の第1の堅い断面部に重ねられる第2の堅い断面部を形成する。移動可能な表面は、再び下方向に位置決めされる。

【0041】

粒子混合物層の塗布、液体の塗布工程、および移動可能な表面の下方向への位置決めの前述の工程は、最終物品が得られるまで繰り返される。

【0042】

図3は、図2に示された一連の工程により製作された最終物品を示したものである。図では、最終物品は容器に入っており、結合していない未活性化粒子中に埋もれた状態である。最終物品は、未活性化粒子材料のベッド36に完全に埋まっていてもよい。これとは別に、当業者には、一連のこのような層を連続的に堆積し、平滑化し、印刷することにより物品を移動不可能な台から上方向に層状に形成する方法は明らかであろう。

【0043】

図4は、図3に示す最終物品を示したものである。未活性粒子材料は、空気吹き付けまたは真空引きにより除去できる。最終物品38から未活性粒子材料を除去した後、加工後処理を行ってもよく、その処理にはクリーニング、安定化材料の含浸、塗装等が挙げられる。

【0044】

本発明の方法により、約250μm程度の形状を製作できる。本発明の方法により得られる精度は、約+/-250μmの範囲内である。最終物品の収縮は約1%であり、製作中にこの収縮を考慮に入れて、精度を上げることは容易に可能である。

【0045】

(接着剤)

接着剤とは、活性化液体中の高い溶解性、低い溶液粘度、低い吸湿性、および大きい接着強度の特性を持つ理由から選択された化合物である。接着剤は、それが迅速にかつ完全に活性化液体中に配合されるためには、溶媒への溶解性が高くなければならない。低い溶液粘度を用いることにより、溶解した接着剤を含む活性化液体が粉末ベッド中の部位に確実に速やかに移動し、強化材料と共に接着結合することができる。接着剤がもともと固体である場合、フィラーおよび/または活性化液体と共に混合する前に、ならびに/あるいはフィラー粒子を塗布する前に、接着剤を可能な限り微細に粉碎するのがよい。微細な粒子サイズは、好ましくない物品特性である「ケーキング」を起こすほど微細でない限り、利用可能な表面積を増大させ、溶媒への溶解性を増大させる。典型的な接着剤粒子の粒子径は、約5～50μmである。粒子混合物中で使用される接着剤の低い吸湿性により、空気中から過剰な湿気を吸収することが避けられる。過剰な湿気は、「ケーキング」を発生させ、未活性化粉体が部品の外側面に不完全に接着し、結果的に品質の劣る表面を形成することになる。

【0046】

本発明で使用できる種々の接着剤は、以下の「活性化液体」でさらに詳細に説明する。

【0047】

(フィラー)

本発明におけるフィラーは、活性化液体中の不溶性、または活性化液体中の極端に低い溶解性、迅速な湿潤、低い吸湿性および大きい接着強度の特性を持つ理由から選択された化合物である。フィラーは、硬化された組成物に機械的構造を提供する。詳細には、溶解性の小さいフィラー材料が使用されるが、不溶性フィラー材料を使用することもできる。フィラー粒子は、活性化液体の塗布後に接着剤が乾燥／硬化するときに、互いに接着結合する。フィラーは、粒子の粒径分布（実際の最大値約 $200\text{ }\mu\text{m}$ ～実際の最小値約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲）を有していてもよい。この粒径が大きい場合、粉体内に大きい孔が形成され、液体がその孔を通して迅速に移動することにより均一な材料の製作が可能になって、最終物品の品質が向上する。粒径が小さい場合は、物品強度を強化するように作用する。

【0048】

本発明のフィラーとして使用するのに適した化合物は、前述の溶解性、吸湿性、接着強度および溶液粘度の基準に合致する限り、前記接着剤が選択されたグループと同一の全体グループから選択することができる。このようなフィラーの例には、麦芽糖のような澱粉、クレイ、セルロース繊維、ガラス、石灰石、石膏、酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、カリウムケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、水酸化カルシウム、アルミニ酸カルシウムおよびケイ酸ナトリウム；金属；酸化亜鉛、二酸化チタンおよび磁鐵鉱（ Fe_3O_4 ）のような金属酸化物；シリコンカーバイドのようなカーバイド；およびニホウ素化チタンのようなホウ素化物が挙げられ、これらフィラーは単独でまたは組み合わせて用いることができる。別の実施形態では、フィラーは石灰石であり、これは単独または他の無機フィラーと組み合わせて使用できる。例えば、フィラーは、プラスター（0～20%）、石灰石（炭酸カルシウム）（40～95%）およびガラスビーズ（0～80%）の組み合わせであってもよい。一般に、フィラー材料は、乾燥粉末を拡散する特性を兼ね備えた、それらが接着剤成分と結合する能力によって選択される。一般には、溶媒の選択によってもまた、使用できるフィラーが決定される。

【0049】

(強化繊維)

強化繊維は、不溶性であってもよく、または溶解している接着剤に比べて液体への溶解が実質的に遅くてもよい。強化繊維は、粉末の拡散を困難にすることなく、最終物品を機械的に強化しおよび寸法制御を向上させるように選択される硬い材料である。強化繊維の潤滑を促進するために、選択される繊維は溶媒に対して高い親和性を有する。特定の実施形態では、長さが層厚みにほぼ等しい繊維を含み、前記長さの繊維は機械的強化の度合いが最も大きい。長い繊維を使うと表面仕上がりに悪影響を与え、また、どの長さの繊維であっても量が多すぎると粉末の拡散が次第に困難になる。本発明を強化するのに適切な繊維材料には、ポリマー繊維、セラミック繊維、グラファイト繊維およびファイバーガラスが挙げられるが、これらに限定されない。ポリマー繊維は、セルロースおよびセルロース誘導体であってもよいし、あるいは炭素原子8個までの長さのモノマーを含む置換もしくは非置換の、直鎖もしくは分枝鎖のアルキルまたはアルケンであってもよい。特定の有用な繊維材料には、セルロース繊維、シリコンカーバイド繊維、グラファイト繊維、アルミニノケイ酸繊維、ポリプロピレン繊維、ファイバーガラス、ナイロンおよびレイヨンが挙げられるが、これらに限定されない。

【0050】

表1に示すように、強化繊維および安定化繊維の両方がセルロースであってもよい。本発明に関連して使用するのに特に適切なセルロースの有用な特性は、低毒性、生分解性、低成本であり、かつ広範な種々の長さで利用可能であることである。

【0051】

接着剤、フィラーおよび繊維を選択する際の別の考慮点は、最終物品の所望の特性に依存する。最終物品の最終的な強度は、混合物の粒子間の接着剤の接触品質および接着剤が硬化した後に材料中に残存する空孔のサイズに大きく左右される。これらの因子は両方とも粒子材料の粒径により変動する。通常、粒子材料の平均粒径は、層厚み以下でなくてはならない。粒径分布は、粒子材料の密集密度を増大させ、その結果、物品強度および寸法制御性の両方を向上させる。

【0052】

(印刷助剤)

表1に示すように、代表的な粒子混合物では、ソルビタントリオレエート（S P A N 85）が印刷助剤として用いられている。ソルビタントリオレエートは、水に僅かに溶ける液体である。少量を粉末に添加することにより、ソルビタントリオレエートは、印刷の前に粉末粒子間に弱い接着性を発生させ、それによってダストの形成を低減する。印刷後、ソルビタントリオレエートは、溶解するまでの短い時間、不溶な粒子を互いに接着し続ける。この効果は、接着剤が溶解し粉末中に再び分散するのに必要な短い時間中における、印刷される層の歪みを低減するのに役立つ。親水性グレードのレシチンは特に適切である。広範な種々の他の液体化合物が、同じ目的のために作用する。2つの例としては、特に約400の分子量を有するポリプロピレングリコール（P P G）、およびシトロネロールである。他の適切な印刷助剤には、エチレングリコールオクタノエート、エチレングリコールデカノエートおよび2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシニ-4-, フージオールのエトキシル化誘導体が挙げられる。ソルビタントリオレエートは、レシチン（これもまた印刷助剤として作用する）と組み合わせて用いてもよい。印刷助剤として用いることができる他の液体化合物には、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリエチレングリコール、大豆油、鉱油、プロピレングリコール、フルオロアルキルポリオキシエチレンポリマー、グリセロールトリアセテート、オレイルアルコールおよびオレイン酸が挙げられる。

【0053】

(活性化液体)

本発明の液体は、前述のように、混合物の種々の粒子成分に必要とされる溶解度に調和するように選択される。液体は、その上で接着剤が活性である、特に可溶性である溶媒を含み、かつ湿潤剤、流動性増強剤および染料のような処理助剤を含んでいてもよい。理想の溶媒は、粉末の接着剤成分の溶解性が高く、かつフィラーおよび繊維の両方の溶解性が実質的に低い溶媒である。溶媒は水性であっても非水性であってもよいが、水性溶媒のほうがいくつかの利点を持つ。適切な溶媒は、以下の非限定的なリスト、すなわち、水、メチルアルコール、エチルア

ルコール、イソプロパノール、*t*-ブタノール、酢酸エチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、アジピン酸ジメチルおよびエチレングリコールジアセテートの中から選択可能である。

【0054】

接着剤を予め混合しておくことができる活性化液体は「バインダー」とも呼ばれる。バインダーの作用は、不溶性または半可溶性の粒子混合物に浸透し、粒子を互いに結合させることである。接着剤を含む活性化液体は、以下のクラスのいずれか1つに属することができる。すなわち、(1) ポリマー溶液、(2) コロイド懸濁物、(3) 無機(塩)溶液、(4) 有機モノマー溶液、(5) 非水性液体のいずれかに属することができる。分類1~4は水性であってもよい。特定の液体および接着剤に関する以下の説明は限定することを意味せず、他の適切な化合物も、列挙した化合物の代わりに、または列挙した化合物と組み合わせて用いることができる。

【0055】

また、電気機械式プリントヘッドにおいて特に良好に作用することが判明した水ベースの化合物の集合が存在する。第1のカテゴリでは、水溶性ポリマーはバインダー中に溶解して比較的低粘度の溶液を形成できる。なかでも、特に適切なポリマーがいくつか存在する。これらは、アニオン的にイオン化可能なポリマー、カチオン性ポリマーおよび非イオン性ポリマーである。アニオン的にイオン化可能なポリマーには、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ナトリウム塩およびポリスチレンスルホン酸ナトリウムが挙げられる。カチオン性ポリマーには、ポリエチレンイミンおよびポリジアリルジメチルアンモニウムクロリドが挙げられる。1つのクラスとして、ポリエチレンイミンは直鎖状および分枝鎖状の2つの形態に分けられるが、両方とも有用である。バインダーとして特に有用な非イオン性可溶性ポリマーは、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンのポリ酢酸ビニルとのコポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリルアミドおよびポリ-2-エチル-2-オキサゾリンである。

【0056】

典型的な実施形態では、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムのような低分子量

ポリマーを水に溶解して、重量比で約20%の固形分を含む溶液を形成する。イソプロピルアルコールのような共溶媒を重量比で約1%~5%加えることにより、溶液中のポリマー鎖コンフォメーションを制御して溶液粘度を調整することができる。グリセロールのような湿潤剤を約5%~10%用いて、バインダーがプリントヘッド内で乾燥する傾向を低減できる。pHや塩濃度のような他の溶液パラメータを利用して、流動特性を調整できる。添加された塩は、塩化ナトリウム、リン酸ナトリウム、硫酸ナトリウムおよび硫酸カリウムのような高分子電解質を含むバインダーの粘度を低減するのに役立つ。

【0057】

第2のカテゴリでは、材料のコロイド懸濁物を三次元印刷のバインダーとして用いることができる。本方法に適用できる材料は、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ステレン化ポリアクリル酸、天然ゴム、ポリウレタンラテックス、ポリ酢酸ビニルラテックスおよびアルキド樹脂のような有機ラテックス材料である。さらに、コロイド状アルミニ、クレイおよびコロイド状グラファイトのような無機懸濁物は全て、これらの技術的に重要な材料を多量に含む固形物品に用いることができる。溶液にコロイドを用いる利点は、液体の粘度を大幅に増加させることなく極めて多量の固体材料を懸濁させることができることである。

【0058】

最初の2つのクラスは、必ずしも互いに排除し合うものではない。多くの場合、可溶性高分子電解質使用して固体粒子の懸濁物を安定化させる。この高分子電解質は、分散した粒子に寄与することに加えて、最終物品の構造にも寄与する。

【0059】

コロイドベースのバインダーの1つの代表的な実施形態は、約30%の固形分を含むポリ酢酸ビニルを含む。トリエタノールアミンのような追加の添加剤を重量比で2%~5%用いて懸濁物のpHを調整する。さらに、グリセロールのような湿潤剤を5%~10%用いて、アイドリング期間中にラテックスがプリントヘッド内で乾燥する傾向を減少させる。

【0060】

第3のカテゴリでは、無機溶質を水性溶媒に溶解させてバインダーとして印

刷することができる。ケイ酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウムおよび四ホウ酸ナトリウムのようなガラス形成溶質を用いて、最終物品中にセラミックバインダーを堆積させることができる。このセラミックバインダーは、後続の熱処理で溶融させてガラス結合セラミックにすることができる。印刷できる他の無機溶質には、塩化ナトリウム、硝酸アンモニウムおよび硫酸カリウム、塩化アンモニウムおよびギ酸カルシウムが挙げられる。

【0061】

無機溶質は、酸一塩基反応に関与する。例えば、リン酸水素ナトリウム溶液は、粉末炭酸カルシウム上に印刷することができる。酸バインダーは、アルカリ粉末を侵食してリン酸カルシウムを形成するが、これは再結晶し、かつ粉末粒子を固める。他の例にはケイ酸ナトリウムがあるが、これはバインダー溶液中で印刷でき、かつ、例えば石膏プラスターと反応してケイ酸カルシウムを形成することができる。

【0062】

第4のカテゴリーでは、モノマー有機化合物の溶液は、3次元印刷物品用の電気機械式ドロップオンデマンド・プリントヘッドを用いて印刷することができる。これらのモノマー有機化合物は、一般に、いくつかの広いクラス、すなわち、アルコール、エステル、エーテル、シラン、ビニルモノマー、アクリルモノマーおよびメタクリレートモノマーに分類される。

【0063】

別の溶媒（通常は水）中で溶質として作用することに加えて、溶媒層としても良好に作用することが見出されたアルコールおよびエステルには、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノール、*t*-ブタノール、酢酸エチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、アジピン酸ジメチルおよびエチレングリコールジアセテートがある。これらの材料は、粉末ベッド中の樹脂の溶媒として作用する。

【0064】

三次元プリンターで作用することが判明した樹脂には、シェラック、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、スチレ

ンーブタジエンコポリマーおよびアクリロニトリルーブタジエンースチレンコポリマーがある。これらの樹脂は、任意のフィラーと組み合わせて用いてもよく、また単独で用いてもよい。特に適切な組み合わせは、100%アクリロニトリルーブタジエンースチレンコポリマーの粉末上に印刷された100%コハク酸ジメチルバインダーである。

【0065】

他のモノマーは、重合活性部位を含み、かつ混合した特性を有する。重合可能なモノマーの種類には、ビニルモノマー、アクリルモノマーおよびメタクリレートモノマーがある。代表的な混合ビニルーシランモノマーには、ビニルトリイソプロポキシシランがある。アクリルモノマーには、トリ(プロピレングリコール)ジアクリレート、エチレングリコールフェニルエーテルアクリレートおよび1,6-ヘキサンジオールジアクリレートが挙げられる。メタクリレートには、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ブチルメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレートおよびジ(プロピレングリコール)アリルエーテルメタクリレートが挙げられる。

【0066】

さらに、印刷が良好であることが判明した、未知の特性を有するいくつかの商標名をもつモノマーが存在する。これらは、ペンシルバニア州エクストンにあるサートマー社(Sartomer Co. of Exton, P.A.)により製造され、SR 521、SR 516およびCN 131との品名を有するものである。これらの材料は反応性であり、光開始剤と混合すると紫外線の照射により固化する。この重合可能な種類に特に適切なバインダーの調合は、99%のネオペンチルグリコールジメタクリレートを、光開始剤としての1%のサートマー(Sartomer)製品#KTO 46と混合するものである。前述のモノマーのいずれも作用させることができが、この配合が、プリントヘッドを通る適切な流れおよび適切な反応性を生じる。これらの材料を硬化させるのに必要な照射は、波長が363~378 nmであり、かつエネルギー密度が1 ジュール/cm²である紫外線光である。この混合物に特に適切な粉体は、先の表1に記載され

ている。

【0067】

さらに、水溶液中の溶質として用いることができるものには、ショ糖、ブドウ糖、リンゴ酸およびクエン酸ナトリウムのような有機酸および糖、ならびに尿素および加水分解アミノ酸のような他の化合物がある。これらの化合物は、粉末中で乾燥することにより結合するが、それら自身は認識できるような溶媒特性を有しない。さらに、メラミン一ホルムアルデヒドのような反応性モノマーを液体溶液中に入れて印刷し、その後に熱、開始剤または紫外線照射のような光化学線によって重合させることもできる。

【0068】

第5のカテゴリは、Tektronix Phasor 340 プリントヘッド（温度制御を含む）のような、溶融ワックスの印刷用に設計された電気機械式プリントヘッドにおいて用いることができる活性化液体を含む。このカテゴリでは、ワックスのように室温で固体であるものは、そのまま使用してもよいし、または媒体を水に置き換えて、カテゴリー1～4で述べた主接着剤を移送分配してもよい。ワックスは、それ自体で、粉末粒子を互いに固める接着剤として作用する。これらの材料から調合されたバインダーは、高温で動作する電気機械式プリントヘッドに適切である。これらの動作温度では、バインダーは液体となり、したがって三次元印刷処理に使用することが可能になる。

【0069】

代表的なワックスベースのバインダーの配合には、異なるグレードの天然無機質のような低溶融粘度（100センチポアズ未満）のワックスまたは精製ワックスを含む。例えば、カルナウバろう、蜜ろう、セレシン、オゾケライト、モンタン、オールキュリーワックス（oreicury wax）、パラフィンおよび微結晶ワックスが挙げられるが、これらに限定されない。ワックスは、化学的改質を加えられてアルコール、有機酸、アルコールオキサゾレートおよびウレタン誘導体のような反応性基を含んでいてもよい。融点、溶融粘度、剛性および硬度のようなバインダー材料の特性を調整し、かつ添加された成分との相溶性を増加させるために、ワックスを樹脂、オイルおよび他のポリマーと混合または合成して

もよい。追加の成分には、ロジン、脂肪酸、脂肪酸塩、モノおよびジグリセリド、鉱油および松やにが挙げられる。樹脂には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリメチルメタクリレート、ポリーエチルオキサゾリン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミドおよびポリビニルアルコールが挙げられる。

【0070】

第1のクラス（ポリマー溶液）および第2のクラス（無機溶液）の活性化液体中の接着剤は、外気に曝したまま放置すると、水を吸収するものが多い。しかし、これらの接着剤は、完全に乾燥した状態または湿潤状態のいずれかで維持される場合、通常は高い信頼性および有効性で作用する。接着剤を液体バインダーに配合することにより、それらを湿潤状態に維持することができ、それによって所望の信頼性および有効性を発揮させることができる。

【0071】

(湿潤剤)

本発明の混合物に湿潤剤を含ませることにより、印刷された材料からの溶媒の蒸発を遅らせ、かつ、プリントヘッド噴射システムの乾燥／目詰まりを防止することができる。グリセロールは、溶媒が水性の場合に特に好ましい湿潤剤である。他の多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびプロピレングリコールが挙げられ、これらもまた蒸発を遅らせることが当技術分野で公知であるが、これらに限定されない。別の湿潤剤には、チオジエタノール、n-メチルピロリジノンおよびジメチルヒダントインが挙げられる。

【0072】

(流動性増強剤)

流動性増強剤は、湿潤剤としての特性を幾分か有するが、主に液体の流体力学的特性または湿潤特性を変化させて、プリントヘッドが噴射する液体の容積を最大化するよう作用できる。流動性の増強は、液体の流量を増加させる粘弾性現象であると考えられ、これにより厚い層を印刷でき、最終物品の製作をより迅速に行うことができる。ジェットの液体と壁との間の摩擦を低減するか、または液体の粘度を低下させるかのいずれかにより液体の流動性を増大させる特定の化合物

には、エチレングリコールジアセテートおよび硫酸カリウムアルミニウムが挙げられる。流動性増強剤として用いられる他の適切な化合物は、以下の非限定的なリストから選択することができる。すなわち、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ドデシルジメチルアンモニオプロパンスルホネート、グリセロールトリアセテート、アセト酢酸エチル、ならびに約30,000単位の分子量を有するポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸およびポリアクリル酸ナトリウムを含む水溶性ポリマーから選択できる。ポリアクリル酸ナトリウムのようなイオン性ポリマーでは、流動性の増加はpHによって変動する。流動性を増加させるのに使用できる塩には、硫酸カリウム、硫酸カリウムアルミニウム、リン酸水素ナトリウムおよびポリリン酸ナトリウムが挙げられる。

【0073】

(染料)

本発明の液体は、染料を含むことにより、物品を製作する際に作業者が視覚的に認識しやすくなる。染料は、活性化された粉末と未活性化粉末との間にコントラストを与え、これにより作業者が物品を製作する間に印刷された層を監視することが可能になる。染料は、ナフトールブルー・ブラックおよびダイレクトレッドを含むグループから選択されるが、これらに限定されない。液体と相溶性のある他の染料も同様に用いることができる。

【0074】

(活性化液体中の添加成分)

共溶媒を水性溶液に添加して溶質に対する液体の溶解力を変えることにより、溶液の粘度を変化させることができる。溶液中の長鎖分子は、それ自身が伸びて鎖構造またはコイル構造をとっている。溶媒が溶質に対して高い親和性を有する場合、長鎖分子は拡大して溶液粘度を高くする。共溶媒を溶液に添加することにより、ポリマーは、他の溶解しているポリマーワン分子に強く引き付けられなくなり、小さなボール状に丸まり始める。これにより、ポリマー溶液の粘度を低下させてより多くのポリマーを溶解させるのに役立つ。共溶媒には、イソプロパノール

、エチルアルコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ブチロラクトンおよびアセトンが挙げられる。

【0075】

バインダーのpHを調整する添加剤は、通常は緩衝剤と呼ばれ、接着剤溶液および懸濁物に高い安定性を付与することができる。このような材料には、水酸化カリウム、アンモニア、塩化アンモニウム、トリエタノールアミン、酢酸ナトリウム、グルコン酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸ナトリウムアルミニウムおよび四ホウ酸ナトリウムが挙げられるが、これらに限定されない。

【0076】

潤滑剤は、液体の表面張力を制御する物質である。潤滑剤を使用して、液体接着剤のプリントヘッド機構の表面上への広がりを調節できる。これら潤滑剤にはドデシル硫酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、酪酸エチル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールアルキルエーテルおよびp-トルエンスルホン酸ナトリウムが挙げられるが、これらに限定されない。

【0077】

潤滑剤を使用して、液体バインダーがプリントヘッドのノズルを通過する際の速度を増大させることができる。材料の構成によって、グリセロールトリアセテート、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレングリコール、アセト酢酸エチル、コハク酸ジエチルおよびポリアクリル酸ナトリウムのような物質を用いることができる。

【0078】

追加の物質を用いて、懸濁物の安定性を促進することができる。安定剤には、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンモノドデシルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートのような乳化剤、ならびにポリオキシエチレンコーポリオキシプロピレン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ゼラチンおよびアカシアゴムのような保護コロイドが挙げられる。

【0079】

本発明の方法で用いる装置は高信頼性、安価、かつメンテナンスが容易であるため、オフィス環境で使用するのに理想的である。本発明で使用される材料は、液体バインダー法で現在用いられている材料に比べてはるかに優れた三次元印刷性能を達成することができる。したがって、装置のメンテナンスをあまり必要とせず、かつ装置の信頼性が向上する。したがって、本発明の方法は、従来技術の方法に比べて製作時間を短く、かつ労力を少なくすることができる。

【0080】

当業者には、本明細書中に列挙した全てのパラメータは例示を意味しており、実際のパラメータは本発明の方法および材料が用いられる特定の用途に依存することが容易に理解されるであろう。したがって、前述の実施形態は例示のためだけに示されたものであり、添付の特許請求の範囲およびその均等物の範囲内であれば、本発明は特定的に説明した以外の方法で実現できることは理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

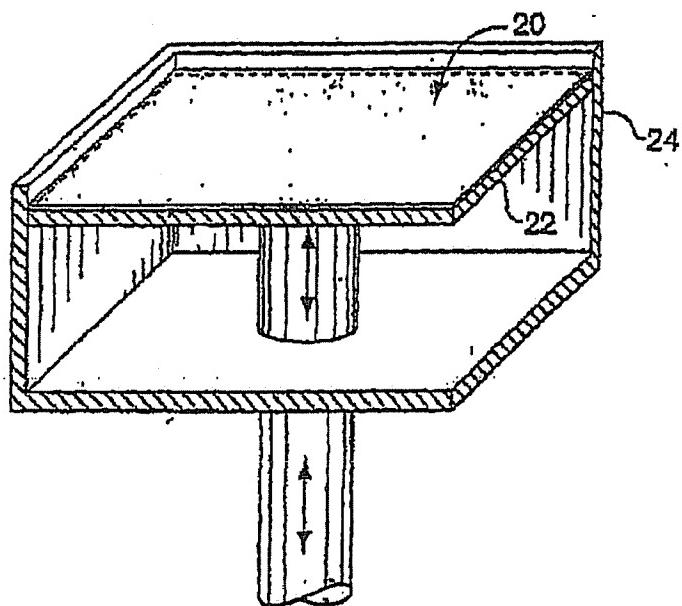
【図1】 液体が噴射される前に、下向きに移動可能な表面上に堆積され、後にその上に物品が製作される粒子材料混合物の第1の層を示す。

【図2】 活性化液体を所定のパターンで図1の粒子材料層の一部に噴射する電気機械式インクジェットノズルを示す。

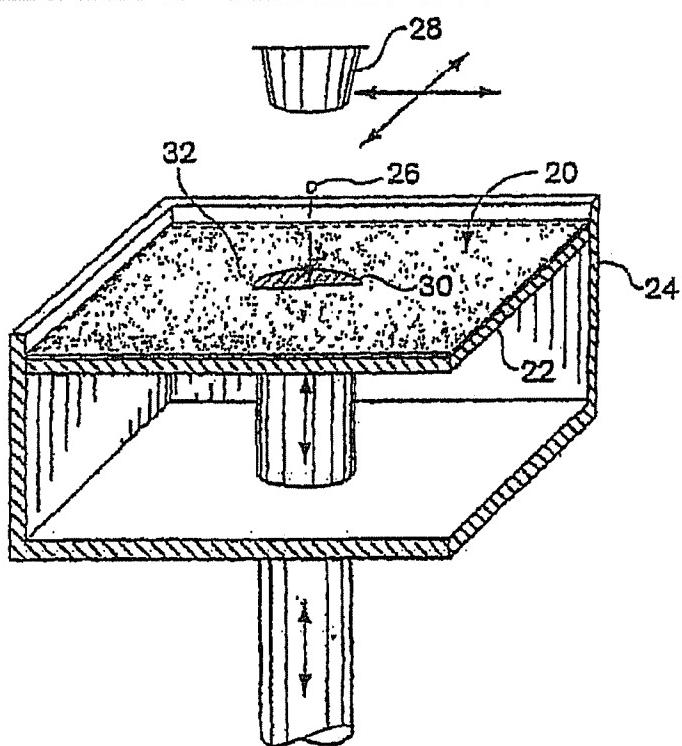
【図3】 図2に示した一連のステップから製作され、容器に収納されているが結合していない未活性化粒子に埋まった状態の最終物品の外観を示す。

【図4】 図3からの最終物品の外観を示す。

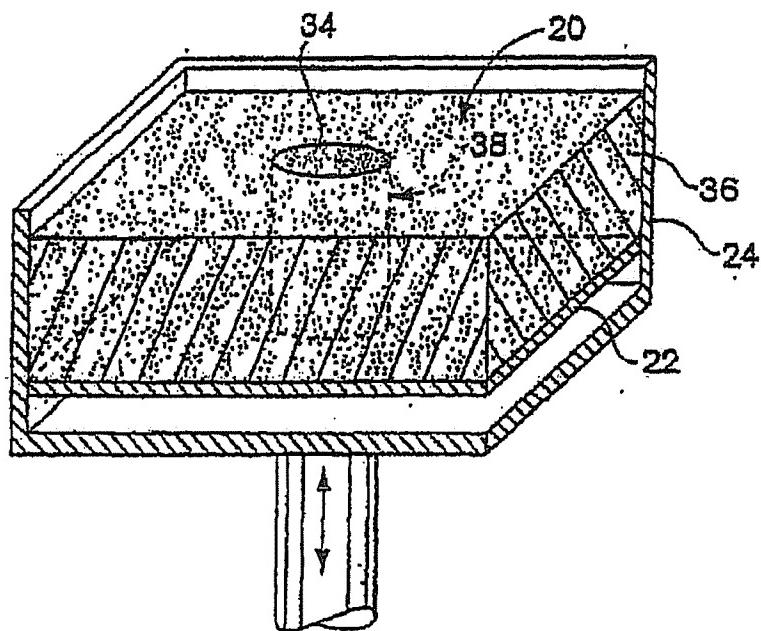
【図1】



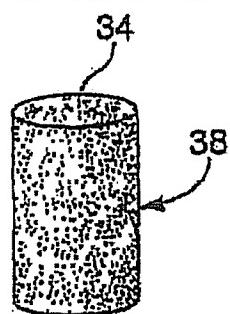
【図2】



【図3】



【図4】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No PCT/US 01/12220
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 B29C67/00 B29C41/00 B41J2/01 C09D11/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B29C B41J C09D B22F C04B B41N G03G B41M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 09798 A (CORP Z) 12 March 1998 (1998-03-12) the whole document ---	1-7, 13-15, 17-19,34
A	EP 0 540 203 A (DOMINO PRINTING SCIENCES PLC)-5 May 1993-(1993-05-05) the whole document ---	1,2, 10-12, 19,34
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 20 January 1998 (1998-01-30) & JP 09 241311 A (OLYMPUS OPTICAL CO LTD), 16 September 1997 (1997-09-16) abstract ---	1,12,19, 34 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
*Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
E earlier document but published on or after the international filing date		
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other specific reason (as specified)		
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 11 December 2001		Date of mailing of the international search report 15.04.2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5016 Palmentoren 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Telex 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer MATHEY, X

Form PCT/ISA/21D (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 01/12220

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 204 055 A (CIMA MICHAEL J ET AL) 20 April 1993 (1993-04-20) cited in the application the whole document ----	1-19,34
A	EP 0 509 523 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 21 October 1992 (1992-10-21) the whole document -----	1-19,34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT					
International application No. PCT/US 01/12220					
Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)					
<p>This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely; 2. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically; 3. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 5.4(a). 					
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)					
<p>This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:</p> <p style="text-align: center;">see additional sheet</p>					
<ol style="list-style-type: none"> 1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims. 2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. <input checked="" type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 					
1-19,34					
<p>Remark on Protest</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%; vertical-align: top;"> <input type="checkbox"/> </td> <td>The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.</td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <input type="checkbox"/> </td> <td>No protest accompanied the payment of additional search fees.</td> </tr> </table>		<input type="checkbox"/>	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	<input type="checkbox"/>	No protest accompanied the payment of additional search fees.
<input type="checkbox"/>	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.				
<input type="checkbox"/>	No protest accompanied the payment of additional search fees.				

International Application No. PCT/US 01/12220

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-19,34

composition comprising a nonaqueous organic monomeric compound for selectively adhering particulate material in a three-dimensional printer, and method relating.

2. Claims: 20,21,35

composition comprising an anionically ionizable polymer for selectively adhering particulate material in a three-dimensional printer, and method relating.

3. Claims: 22-24,36

composition comprising a cationically ionizable polymer for selectively adhering particulate material in a three-dimensional printer, and method relating.

4. Claims: 25-27,37

composition comprising a nonionic polymer for selectively adhering particulate material in a three-dimensional printer, and method relating.

5. Claims: 28,29,38

composition for selectively adhering particulate material in a three-dimensional printer, and method relating.

6. Claims: 30,39

composition comprising a waterborne colloid for selectively adhering particulate material in a three-dimensional printer, and method relating.

7. Claim : 31

composition including an adhesive in combination with a fluid for selectively adhering particulate material in a three-dimensional printer.

8. Claims: 32,33,40

composition comprising an inorganic solute for selectively adhering particulate material in a three-dimensional

International Application No. PCT/US 01 /12220

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

printer, and method relating.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No PCT/US 01/12220	
Information on patent family members					
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
WO 9809798 A	12-03-1998	US 5902441 A AT 211056 T DE 29724176 U DE 69709374 D EP 0925169 A JP 2000565737 T US 6236460 B US 2002026982 A		11-05-1999 15-01-2002 13-04-2000 31-01-2002 30-06-1999 16-05-2000 22-05-2001 07-03-2002	
EP 0540203 A	05-05-1993	DE 69215835 D DE 69215835 T JP 5214280 A US 5275646 A		23-01-1997 03-04-1997 24-08-1993 04-01-1994	
JP 09241311 A	16-09-1997	NONE			
US 5204055 A	20-04-1993	CA 2031562 A,C DE 69025147 D DE 69025147 T EP 0431924 A JP 2729110 B JP 6218712 A US 5340656 A US 6036777 A US 5807437 A US 5387380 A		09-06-1991 14-03-1996 05-09-1996 12-06-1991 18-03-1998 09-08-1994 23-08-1994 14-03-2000 15-09-1998 07-02-1995	
EP 0509523 A	21-10-1992	JP 2758280 B JP 4319491 A JP 2758513 B JP 5119545 A DE 69208712 D DE 69208712 T US 5275916 A		28-05-1998 10-11-1992 28-05-1998 18-05-1993 11-04-1996 17-10-1996 04-01-1994	

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	マークコード (参考)
// B 29 K 103:00		B 29 K 103:00	
(72) 発明者 クラーク・サラ・エル			
アメリカ合衆国, マサチューセッツ州			
02139, ケンブリッジ, マガジン ストリ			
ート 9, アパート D 1			
(72) 発明者 ウイ・エバート・エフ			
アメリカ合衆国, マサチューセッツ州			
01752, マールボロウ, ウィルソン スト			
リート 77, ユニット 6 C			
(72) 発明者 ディコロジエロ・マシュー・ジェイ			
アメリカ合衆国, マサチューセッツ州			
02155, メドフォード, グリーンリーフ			
アヴェニュー 76			
(72) 発明者 アンダーソン・ティモシー			
アメリカ合衆国, マサチューセッツ州			
02139, ケンブリッジ, マサチューセッツ			
アヴェニュー 434			
(72) 発明者 ターケニアシ・マイケル			
アメリカ合衆国, マサチューセッツ州			
02301, ブロックトン, エトリック スト			
リート 58			
Fターム(参考) 4F213 AC04 AC05 WA25 WL02 WL15			
WL23 WL34 WL95			
4J002 BC021 BC051 BE021 BF021			
BJ001 BN151 DE088 DE108			
DE138 DE148 DE238 DJ008			
DJ018 DJ038 EH076 EX017			
FD018 FD206 FD207 GH00			